

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83810185.5

51 Int. Cl. 3: **C 07 C 131/00, C 07 C 135/00,**
A 01 N 35/10, C 07 D 295/08

22 Anmeldetag: 02.05.83

30 Priorität: 06.05.82 CH 2804/82

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,**
CH-4002 Basel (CH)

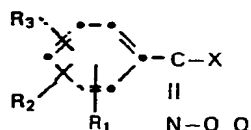
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.11.83
Patentblatt 83/46

72 Erfinder: **Martin, Henry, Dr., Jupiterstrasse 17,**
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder: **Fricker, Urs, Baumgartenweg 8,**
CH-4460 Gelterkinden (CH)

64 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL**

54 **Neue Oximäther, Verfahren zu ihrer Herstellungs, Mittel die die neuen Oximäther enthalten und ihre Verwendung.**

57 **Neue Oximäther der Formel I**



kommen vorzugsweise Hirse, Getreide, Mais und Reis in Frage,
als Herbizide hauptsächlich Chloracetanilide und Thiolcar-
bamate.

EP 0 094 348 A1

in welcher R₁ Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, niederes Halogenalkyl, niederes Alkoxy, niederes Halogenalkoxy, niederes Alkylthio, niederes Halogenalkylthio, niederes Alkylsulfanyl, niederes Alkylsulfonyl, niederes Halogenalkylsulfanyl, niederes Halogenalkylsulfonyl oder Nitro, R₂ und R₃ je Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, niederes Alkoxy oder niederes Halogenalkyl, Q eine unsubstituierte oder substituierte niedere Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Cycloalkylgruppe, einen niederen Alkylcarbonsäure-derivat-Rest, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Acylrest der gegebenenfalls substituiert sein kann, einen Kohlensäure- oder Thiokohlensäureesterrest, einen Aryl- oder Aralkylrest, einen Acylimidomethylrest, einen Phthalimidomethylrest oder einen heterocyclischen Rest, bedeuten, vermögen als Gegenmittel oder «Safener» Kulturpflanzen von der phytotoxischen Wirkung von aggressiven Herbiziden zu schützen. Als Kulturen

GIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

Case 5-13908/=

Neue Oximäther, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel die die neuen Oximäther enthalten und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oximäther, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel zum Schutz von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, die die neuen Oximäther als aktive Komponente enthalten und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, dass Herbizide aus den verschiedensten Stoffklassen, wie Triazine, Harnstoffderivate, Carbamate, Thiolcarbamate, Halogenacetanilide, Halogenphenoxyessigsäuren usw. bei der Anwendung in wirksamer Dosis gelegentlich neben den zu bekämpfenden Unkräutern auch die Kulturpflanzen in gewissem Masse schädigen. Ueberdosen werden oft ungewollt und zufälligerweise appliziert, wenn sich Randzonen beim streifenweisen Spritzen überdecken, sei es durch Windeinwirkung oder durch falsches Einschätzen der Breitenwirkung des Spritzgerätes. Es können klimatische Verhältnisse oder eine Bodenbeschaffenheit vorliegen, so dass die für normale Bedingungen empfohlene Herbizidmenge als Ueberdosis wirkt. Die Qualität des Saatgutes kann bei der Herbizidverträglichkeit auch eine Rolle spielen. Um diesem Problem zu begegnen, sind schon verschiedene Stoffe vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanze spezifisch zu antagonisieren, d.h. die Kulturpflanze zu schützen, ohne dabei die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter merklich zu beeinflussen. Dabei hat es sich gezeigt, dass die vorgeschlagenen Gegenmittel sowohl bezüglich der Kulturpflanzen als auch bezüglich des Herbizids und gegebenenfalls auch in Abhängigkeit von der Applikationsart oft sehr artspezifisch wirken, d.h. ein bestimmtes Gegenmittel eignet sich oft nur für eine bestimmte Kulturpflanze und einige wenige herbizide Stoffklassen.

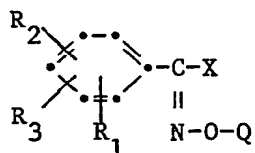
So beschreibt die Britische Patentschrift 1,277,557 die Behandlung von Samen bzw. Sprösslingen von Weizen und Sorghum mit gewissen Oxamsäureestern und Amiden zum Schutz vor dem Angriff durch "ALACHLOR" (N-Methoxymethyl-N-chloracetyl-2,6-diäthylanilin). In den Deutschen Offenlegungsschriften 1.952.910 und 2.245.471, sowie in der Französischen Patentschrift 2.021.611 werden Gegenmittel zur Behandlung von Getreide-, Mais- und Reissamen zum Schutz gegen die schädigende Einwirkung von herbizid wirksamen Thiolcarbamaten vorgeschlagen. Gemäss der Deutschen Patentschrift 1.576.676 und der US-Patentschrift 3.131.509 werden Hydroxyaminoacetanilide und Hydantoine für den Schutz von Getreidesamen gegenüber Carbamaten verwendet.

Die direkte pre- oder postemergente Behandlung gewisser Nutzpflanzen mit Gegenmitteln als Antagonisten bestimmter Herbizidklassen auf einer Anbaufläche ist in den Deutschen Offenlegungsschriften 2.141.586 und 2.218.097, sowie im US-Patent 3.867.444 beschrieben.

Ferner können Maispflanzen gemäss der Deutschen Offenlegungsschrift 2.402.983 wirksam vor Schädigung durch Chloracetanilide geschützt werden, indem man dem Boden als Gegenmittel ein N-disubstituiertes Dichloracetamid zuführt.

Gemäss DE-OS 2 808 317 und 2 837 204 können auch Alkoximinobenzylcyanide, deren Alkoxygruppe verschiedentlich substituiert ist, als Mittel zum Schutz von Kulturpflanzen vor der schädigenden Wirkung von Herbiziden verschiedener Stoffklassen verwendet werden.

Gemäss vorliegender Erfindung werden neue Oximäther der Formel I



(I)

in welcher R_1 Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, niederes Halogenalkyl, niederes Alkoxy, niederes Halogenalkoxy, niederes Alkylthio, niederes Halogenalkylthio, niederes Alkylsulfinyl, niederes Alkylsulfonyl, niederes Halogenalkylsulfinyl, niederes Halogenalkylsulfonyl oder Nitro,

R_2 und R_3 je Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, niederes Alkoxy oder niederes Halogenalkyl,

Q ein niederes Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist oder durch Heteroatome unterbrochen und

a) durch Halogenatome, die Cyan- oder Oxy-Gruppe substituiert ist oder

b) durch eine Phenoxy- oder Thiophenoxygruppe substituiert ist oder
ferner

- ein niederes Alkenyl oder Halogenalkenyl,
- ein niederes Alkinyl oder Halogenalkinyl,
- einen 3-7-gliedrigen Cycloalkylrest,
- einen niederen Alkancarbonsäureesterrest
- einen niederen Alkenylcarbonsäureesterrest,
- einen niederen Alkancarbonsäureamid- oder Alkancarbonsäurehydrazidrest,
- einen niederen Alkancarbonsäurethioamidrest,
- einen niederen Alkancarbonsäurethiolesterrest,
- einen niederen Alkancarbonsäurerest oder ein Salz davon,
- einen aliphatischen oder araliphatischen Acylrest,
- einen halogensubstituierten aliphatischen Acylrest,
- einen durch Alkoxy oder Phenoxy substituierten aliphatischen Acylrest,
- einen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Acylrest,
- einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest,

- einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlen-säurerest,
- einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Thiokohlen-säurerest,
- einen Carbamoylrest,
- einen Alkyl- oder Arylsulfonylrest,
- einen Alkoxyalkylsulfonylamido oder einen Sulfonylamidorest
- einen halogensubstituierten Alkyl- oder Arylsulfonylrest,
- einen cyclischen Acylamidomethylrest $-\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{A}$, worin

A eine Alkylenkette, eine halogenierte Alkylenkette, eine Alkenylkette oder eine halogenierte Alkenylenkette bedeutet,

- einen Phthalimidomethylrest der teilweise oder ganz gesättigt sein kann und im Phenylkern gemäss R_1 , R_2 und R_3 substituiert sein kann,
- einen 5-6 gliedrigen gesättigten, teilweise gesättigten oder aromatischen Heterocyclus, der 1-3 Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefelatome enthalten kann und der gemäss R_1 , R_2 und R_3 substituiert sein kann, und

X einen fluorierten $\text{C}_1\text{-C}_3$ Alkylrest, der auch Chlor enthalten kann, bedeutet, vorgeschlagen.

Unter Halogen sind Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere aber Fluor und Chlor zu verstehen.

Der fluorierte Alkylrest X kann beispielsweise Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Tetrafluoräthyl, Pentafluoräthyl, Difluorchlor-fluoräthyl und Heptafluorpropyl bedeuten. Unter den genannten Resten X sind perfluorierte Alkylreste bevorzugt, wobei ein Fluoratom durch Chloratom ersetzt sein kann. Besonders bevorzugte Reste X sind Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Pentafluoräthyl und Difluormethyl.

Der Ausdruck Alkyl allein oder als Teil eines Substituenten umfasst verzweigte oder unverzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen, Niederalkyl bedeutet $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Aethyl, Propyl, Iso-

propyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert.-Butyl, sowie die höheren Homologen Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl samt ihren Isomeren. Sinngemäß enthalten Alkanoyl oder Cyanalkyle ein zusätzliches C-Atom. Ein niederer Alkancarbonsäureester besteht aus einem Niederalkylteil mit 1-4 C-Atomen, der Carbonylgruppe und einem alkoholischen oder phenolischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen. Zu nennen wären besonders Essigester $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_1-\text{C}_8$ Alkyl, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_3-\text{C}_4$ Alkenyl, $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_3-\text{C}_4$ Alkinyl oder $-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{Phenyl}$, wobei der Phenylrest durch R_1 , R_2 und R_3 substituiert sein kann, ferner $\text{CH}_2-\text{COS}-\text{C}_1-\text{C}_8$ Alkyl, $-\text{CH}_2-\text{COS}-\text{C}_3-\text{C}_4$ Alkenyl, oder $-\text{CH}_2-\text{COSC}_3-\text{C}_4$ Alkinyl, ebenso die entsprechenden 1-Propionsäureester $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COT}$ (T = einen C_1-C_8 Alkyloxy-, C_1-C_8 Alkylthio-, C_3-C_4 Alkenyloxy-, C_3-C_4 Alkenylthio-, C_3-C_4 Alkinyloxy-, C_3-C_4 Alkinylthio- oder einen gegebenenfalls durch R_1 , R_2 und R_3 substituierten Phenoxyrest). Alkenyle bedeuten aliphatische Reste mit ein oder auch zwei Doppelbindungen ("Alkadienyle") und maximal 6, bevorzugt 4 C-Atomen, Halogenalkenyle enthalten bis zu 3 Halogenatomen, bevorzugt Chlor oder Brom. Niederes Alkinyl bedeutet Propinyl (=Propargyl) und Butinyl.

Ein niederer Alkenylcarbonsäureester besteht demnach aus einem Niederalkenylteil mit 3-4 C-Atomen der Carbonylgruppe und einem alkoholischen oder phenolischen Rest mit 1-8 C-Atomen. Zu nennen sind besonders die Butenoyl- und Pentenoylsterreste $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COT}$, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COT}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}=\text{CH}-\text{COT}$ worin T die oben gegebene Bedeutung hat. Ein niederer Alkancarbonsäurerest oder ein Salz davon besteht aus dem Niederalkylteil mit 1-4 C-Atomen und der Carboxylgruppe oder einem Salz davon mit einem Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Eisen oder Kupfer, Ion der dem Kation einer quaternären Ammoniumgruppe.

Alkancarbonsäureamide umfassen auch mono- oder symmetrisch oder unsymmetrisch di-substituierte Amide wobei die Substituenten wahlweise

Niederalkyl, Niederalkenyl, Propinyl oder Butinyl sowie einmal einen Cycloalkyl- oder Phenylring sein können, der gemäss Definition für R_2/R_3 substituiert oder unsubstituiert sein kann. Als Beispiele dafür sind zu verstehen der Essigsäureamidrest $-CH_2CONH_2$, der Essigsäurethioamidrest $-CH_2CSNH_2$, oder die entsprechenden Reste in welchen ein oder beide Reste durch Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkinyl, Cycloalkyl oder Phenyl ersetzt sind, ferner die entsprechenden 1-Propionsäureamidreste $-CH(CH_3)CONH_2$ und 1-Propionsäurethioamidreste $-CH(CH_3)-CS-NH_2$. Unter diesen Begriff fallen ebenfalls die acylierten Alkancarbonsäureamide wie beispielsweise der Essigsäureacetamidrest $-CH_2-CONHCOCH_3$, der 1-Propionylacetamidrest $-CH(CH_3)CONHCOCH_3$, der Essigsäureureidorest $-CH_2CONHCO-NH_2$, der 1-Propionylureidorest $-CH(CH_3)CONHCONH_2$ welche symmetrisch oder asymmetrisch an den Stickstoffatom durch Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkinyl, Cycloalkyl oder Phenyl substituiert sein können, ferner der Essigsäure- oder 1-Propionsäureformamidorest sowie der Essigsäure- oder 1-Propionsäurehydrazidorest.

Ein aliphatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Acylrest besteht aus einer Carbonylgruppe welche mit einer Alkylgruppe mit bis zu 8 C-Atomen, einer halogenierten Alkylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer halogenierten Alkoxygruppe, einer Alkenylgruppe mit 3-6 C-Atomen, einer halogenierten Alkenylgruppe, einer Alkenyloxygruppe, einer halogenierten Alkenyloxygruppe, einer Alkinylgruppe mit 3-6 C-Atomen, einer halogenierten Alkinylgruppe, einer Alkinyloxygruppe, einer halogenierten Alkinyloxygruppe, einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, einer halogenierten Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, einer halogenierten Cycloalkylgruppe oder einer gegebenenfalls durch R_1 , R_2 und R_3 substituierten Phenylgruppe verbunden ist. Als Beispiele für solche Reste sind zu nennen Acetyl, Propionyl, Neopentamoyl, 1,1-Dichlorpropionyl, Crotonyl, 2-Methylcrotonyl, Chloracetyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorpropionyl, Dichlor-

acetyl, Trifluoracetyl, Acroyl, Methacroyl, Dimethylacroyl, 1,2,2-Trichloracroyl, Dibromacroyl, α -Bromacroyl, Methyloxalyl, Aethyloxolyl, Amidooxalyl, Methoxyacetyl, Phenoxyacetyl, 1-(Phenoxy)propionyl, 1-(4-Chlorphenoxy)propionyl, 1-(2-Chlorphenoxy)propionyl, 1-(2,4-Dichlorphenoxy)propionyl, 1-(4-Chlor-2-methylphenoxy)propionyl, Phenylthioacetyl, 1-(4-Chlorphenylthio)acetyl, Phenylacetyl, 4-Chlorphenylacetyl, 3-Methyl-1-phenylbutyryl, 3-Methyl-1-parachlorphenyl-butyryl, 2,2-Dimethylcyclopropylcarbonyl, Cyclopropylcarbonyl, 2,2-Dichlorcyclopropylcarbonyl, 1-Methylcyclopropylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 3-Methylbenzoyl, 3-Trifluormethylbenzoyl, 2-Trifluormethylbenzoyl, 4-Difluorchlormethylbenzoyl, 2-Nitrobenzoyl, 4-Chlorbenzoyl, 3-Chlorbenzoyl, 4-Amisoyl, 3-Acetoxybenzoyl, 3-Methyl-4-nitrobenzoyl.

Ein heterocyclischer Acylrest besteht aus der Carbonylgruppe die mit einem heterocyclischen Rest verbunden ist. Darunter werden gesättigte, teilgesättigte oder heteroaromatische 5-bis 6-gliedrige Reste verstanden die 1 bis 3 Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatom enthalten und welche durch Halogenatome, nieder Alkyl oder wie unter R_1 , R_2 und R_3 angegeben substituiert sein können und die auch Oxo- oder Sulfoxo-Gruppen enthalten können.

Beispiele für solche Reste sind Nicotinoyl, Isonicotinoyl, 1,3-Dichlor-4-pyridinecarbonyl; Thiophen-2-carbonyl; 2-Furoyl, 4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-carbonyl, 4-(2,5-Dimethyl)furoyl, 4-(3,5-Dimethyloxazol)-carbonyl, 3-(2-Methyl-2,3-dihydro-4(H)-pyran)carbonyl, 2-(3-Methyl-3,4-dihydro-1,4-thioxan)-carbonyl, 2-(3-Methyl-3,4-dihydro-1-oxo-1,4-thioxan)-carbonyl, 2-(2,4-Dimethyl-thiazol)-carbonyl, 2-Thiazol-carbonyl, 4-(2,4-Dichlorpyrimidin)-carbonyl, 2-(3-Brom)furoyl, 2-(4-Nitro)furoyl, 2-(3-Methyl)furoyl, 2-(3-Chlor)thiophencarbonyl, 4-Pyridazincarbonyl, 4-Piperidincarbonyl, 2-(4-Methyl)-piperidin-carbonyl, 2-Morpholincarbonyl, 2-Thiomorpholincarbonyl, 2-Pyrrol-carbonyl, 2-Tetrahydrofuroyl, 2-Oxazoyl, 3-Pyrazolylcarbonyl,

2-Pyrrolcarbonyl, 2-Pyrrolidincarbonyl.

C_3 - C_7 Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Cycloaliphatische Reste entsprechen diesen Ringsystemen, können daneben aber noch, je nach Möglichkeit, eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten.

Ein araliphatischer Rest umfasst eine Arylgruppe wie gegebenenfalls gemäss R_1 , R_2 und R_3 ein- bis dreifach substituiertes Phenyl, oder auch Naphthyl, Fluorenyl, Indanyl, das über Niederalkyl oder Niederalkenyl an den Rest des Moleküls gebunden ist. Beispiele sind die Grundkörper Benzyl, Phenäthyl, Phenylallyl ferner 4-Chlorbenzyl, 3,4-Chlorbenzyl, 3-Trifluorbenzyl, 2-Chlorbenzyl, 3-Chlorbenzyl, 3-Brombenzyl, 4-Cyanobenzyl, 4-Methylbenzyl, 4-tert. Butylbenzyl, 2-Fluorbenzyl, 2-Fluorphenyläthyl, 2-Nitrobenzyl, 4-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Phenylbenzyl, 4-Fluorbenzyl.

Beispiele für durch Heteroatome unterbrochene aliphatische Ketten seien Methoxyäthyl, Aethoxyäthyl, Propoxyäthyl, Butoxyäthyl, Methoxypropyl, Methylthioäthyl, Aethylthioäthyl, Methylthiopropyl, Methylaminoäthyl, tert. Butylaminoäthyl, Methoxyäthoxyäthyl, Aethoxyäthoxyäthyl.

Ein Carbamoylrest oder Thiocarbamoylrest trägt am Stickstoffatom entweder Wasserstoff oder ein oder zwei Reste aus der Gruppe Niederalkyl, Niederalkoxyalkyl, Niederalkenyl, Niederhaloalkenyl, Alkinyl oder ein Wasserstoffatom und wahlweise einem C_3 - C_6 Cycloalkyl- oder aber einen Phenylring, der, wie für R_1 , R_2 und R_3 angegeben, substituiert sein kann oder unsubstituiert ist. Beispiele für solche Reste sind Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Aethylcarbamoyl, Cyclohexylcarbamoyl, n-Propylcarbamoyl, Anilido, 2-6-Dimethylanilido, 4-Chloranilido, 4-Methoxyanilido, 3-Trifluormethylanilido, Isopropylcarbamoyl, tert.-Butylcarbamoyl, Thioanilido, 4-Methylthioanilido.

Ein Sulfoxylrest besteht aus der Sulfoxygruppe und einem gegebenenfalls halogenierten C_1-C_8 Alkylrest oder einem Phenylrest der gemäss R_1 , R_2 und R_3 substituiert sein kann. Beispiele dafür sind Methylsulfonyl, Chlormethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 4-Chlorphenylsulfonyl, 4-Tolylsulfonyl, 4-Trifluormethylphenylsulfonyl, Trichlormethylsulfonyl.

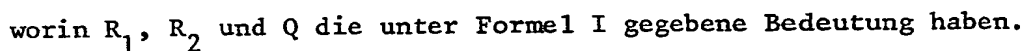
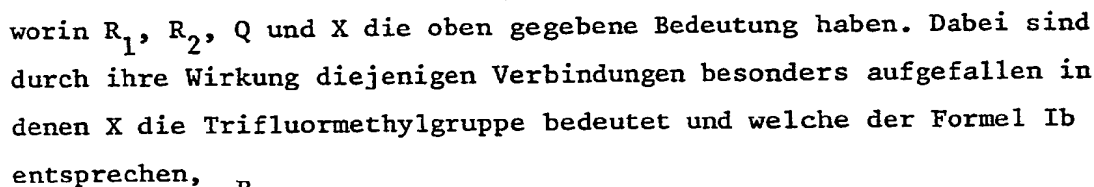
Ein Sulfamoylrest trägt am Stickstoffatom entweder Wasserstoff oder bevorzugt zwei Reste aus der Gruppe Niederalkyl, Niederoxyalkyl, Niederalkenyl oder C_4-C_5 Alkylen das durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann. Beispiele dafür sind z.B. Dimethylsulfamoyl, Piperididosulfonyl, Morpholidosulfonyl.

Ein cyclischer Acylamidomethylrest besteht aus dem Dicarboxylimidomethylen Teil und einer Alkylen- halogenierten Alkylen-, Alkenylen- oder einer halogenierten Alkenylenkette. Beispiele dafür sind Malonylimidomethyl, Maloylimidomethyl, Succinylimidomethyl, Glutanylimidomethyl, Fumaroylimidomethyl, 2,3-Dimethylfumaroylimidomethyl, 2,3-Dichlorfumaroylimidomethyl.

Die Phthalimidomethylreste können sowohl im Phenylkern gemäss R_1 , R_2 und R_3 substituiert wie auch teilweise oder ganz gesättigt, also 3,4-Dihydrophthalimidomethyl- und Tetrahydrophthalimidomethylreste sein.

Heterocyclische Reste sind mono- oder bicyclische Ringe mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen O, S und N. Zu nennen wären 3- bis 6-, vor allem 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen, die gesättigt, teil-gesättigt oder ungesättigt und gegebenenfalls gemäss R_1 , R_2 und R_3 substituiert sein können. Als Beispiele, die keine Limitierung darstellen sollen, seien genannt: Furan, Nitrofuran, Bromfuran, Methylfuran, Thiophen, Chlorthiophen, Pyridin, 2,6-Dichlorpyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Piperidin, Methylpiperidin, Morpholin, Thiomorpholin, Tetrahydrofuran, Oxazol, Pyrazol, Pyrrol, Pyrrolin,

Denjenigen erfindungsgemässen Oximen kommt besondere Bedeutung zu, Verbindungen welche der Formel Ia entsprechen


$$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{=} \\ \text{=} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} - \text{CF}_3 \\ \parallel \\ \text{N} - \text{O} - \text{O}' \end{array} \quad (\text{Ic}),$$

worin R_1 und R_2 die unter Formel I gegebene Bedeutung hat und Q' für C_1-C_4 Alkyl, insbesondere Methyl, Aethyl, Propyl und Butyl sowie Cyclopropyl, C_3-C_4 Alkenyl wie Allyl, C_1-C_4 Cyanoalkyl, wie Cyanomethyl und Cyanoäth-1-yl, Carbamoyl, C_1-C_4 Carbamoylalkyl wie Carbamoylmethyl oder Carbamoyläth-1-yl, C_1-C_4 Alkylcarbamoyl, $Di(C_1-C_4 \text{ Alkyl})\text{carbamoyl}$.

Darunter fallen vor allem die Verbindungen:

- 1-Phenyl-1-methoximino-2,2,2-trifluoräthan,
1-(3-Trifluormethylphenyl)-1-cyclopropylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan,
1-(4-Chlorphenyl)-1-n-propoximino-2,2,2-trifluoräthan,
1-(4-Chlorphenyl)-1-allyloximino-2,2,2-trifluoräthan,
1-Phenyl-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan,

1-(4-Fluorphenyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan,
 1-(4-Chlorphenyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan,
 1-(3-Trifluormethyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan,
 1-Phenyl-1-carbamoylmethoximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan,
 1-Phenyl-1-carbamoyläth-1-oximino-2,2,2-trifluoräthan,
 1-(4-Chlorphenyl)-1-carbamoyläth-1'-oximino-2,2,2-trifluoräthan,
 1-(3-Trifluormethylphenyl)-1-carbamoyläth-1'-oximino-2,2,2-trifluor-
 äthan,
 1-(4-Chlorphenyl)-1-N-n-propylcarbamoyloximino-2,2,2-trifluoräthan
 1-(3-Chlorphenyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan,
 1-(3-Chlorphenyl)-1-isopropyloxycarbonylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan.

Die neuen Oximäther der Formel I werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man ein Salz eines Oxims der Formel II



in welcher M ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation darstellt und R_1 , R_2 , R_3 und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem reaktionsfähigen Ester der Formel III umgesetzt

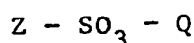


worin Q die unter Formel I gegebene Bedeutung hat und Y einen organischen oder anorganischen Säurerest darstellt.

Als Salze eines Oxims der Formel II sind insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze geeignet. Die Umsetzung des Oxims der Formel II mit dem reaktionsfähigen Ester der Formel III wird vorteilhaft in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Besonders geeignet sind polare Lösungsmittel, wie Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid. Die Reaktanten werden in der Regel in äquimolarer Menge eingesetzt. Es kann jedoch auch zum vollständigen Ablauf der Reaktion der eine oder der andere Reaktionspartner im Ueberschuss eingesetzt werden. Als reaktionsfähige Säurereste sind die Halogenide aber auch Sulfonsäurereste, z.B. von Methyl-,

Aethyl-, Phenyl- oder Toluolsulfonsäure besonders geeignet. Die Umsetzung wird vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 60-90°C durchgeführt. Wenn ein anderes Lösungsmittel, z.B. Toluol oder Chlorbenzol verwendet wird, so geschieht die Umsetzung bei höherer Temperatur und einer längeren Reaktionsdauer.

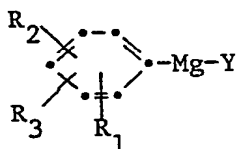
Gemäss der US Patentschrift Nr. 4 260 555 wird der Rest Q mit einem Sulfonsäurerest verestert und der so erhaltene Ester der Formel IV



(IV)

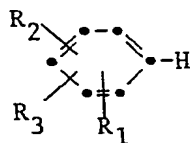
worin Z einen niederen Alkylrest oder einen durch Niederalkyl oder Halogen substituierten Phenylrest bedeutet mit dem Hydroxyoxim der Formel II oder einem Salz davon umgesetzt.

Die Oxime der Formel II können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Hydroxylamin hergestellt werden. Die hierfür benötigten Ketone können ihrerseits z.B. durch Umsetzung einer Grignard-Verbindung der Formel V



(V)

in welcher Y Chlor, Brom oder Jod bedeutet und R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer vom Rest X gemäss obiger Definition abgeleiteten Carbonsäure $X-COOH$, einem Salz davon, einem Säurechlorid $X-COCl$ oder einem Nitril $X-CN$ erhalten werden (vgl. US-Patent 3,748,361). Ferner ist es möglich, zur Herstellung der Oxime der Formel II geeignete Ketone durch Umsetzung eines Benzols der Formel VI



(VI)

in welcher R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem vom Rest X gemäss obiger Definition abgeleiteten Carbonsäurechlorid $X-COCl$ in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu gewinnen.

Oxime der Formel II, die zur Herstellung der neuen Oximäther der Formel I geeignet sind, sind beispielsweise:

1-Phenyl-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Methylphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Fluorphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Trifluormethylphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(3-Trifluormethylphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Methoxyphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(3-Nitrophenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(3,4-Dimethylphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(3,4-Dichlorphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2,2-difluoräthan
1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluoräthan
1-(4-Methoxyphenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluoräthan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluoräthan
1-(3-Nitrophenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluoräthan
1-Phenyl-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan
1-(4-Methylphenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan
1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan
1-(3-Nitrophenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan
1-Phenyl-1-hydroximino-2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutan
1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutan
1-(2-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan
1-(3-Chlorphenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluoräthan.

Als reaktionsfähige Ester der Formel III kommen vor allem die Halogenide und Sulfonsäureester entsprechend der Definition von Q substituierter Niederalkylgruppen, niederen Alkenyl- oder Alkinyl- oder Cycloalkylgruppen in Frage. Ferner im Alkylteil halogenierte oder sulfonierte Alkancarbonsäurederivate. Ferner Arylhalogenide, Arylsulfonate, Aralkylhalogenide oder -sulfonate ferner die Halide von

Kohlensäureestern oder Thiokohlensäureestern, Alkyl- oder Aryl-sulfonylhalide, oder ein Halid einer Sulfamoylgruppe, wie auch die Halogenmethyl- oder Sulfonylmethyl-derivate von Acyliminomethyl oder Phthalimidomethylgruppen, ferner Halide oder Sulfonylester von heterocyclischen Resten, welche der Definition von Q entsprechen.

Solche Verbindungen sind bekannt oder können z.B. durch Umsetzen mit Halogenierungsmitteln wie Sulfurylchlorid oder -bromid, Thionylchlorid oder -bromid, Phosphoroxo- oder Phosphorylesterchlorid oder den entsprechenden Bromiden, einer konzentrierten Halogenwasserstoffsäure oder durch Umsetzen mit Halogeniden oder Anhydriden von Sulfonsäuren hergestellt werden.

Die neuen Oximäther der Formel I besitzen in hervorragendem Masse die Eigenschaft, Kulturpflanzen vor Schädigung durch Agrarchemikalien zu schützen. Dieser Schutz erstreckt sich insbesondere auf Herbizide der verschiedenen Stoffklassen, darunter 1,3,5-Triazine, 1,2,4-Triazinone, Phenylharnstoffderivate, Carbamate, Thiolcarbamate, Phenoxyessigsäureester, Phenoxypropionsäureester, Halogenacetanilide, Halogenphenoxyessigsäureester, substituierte Phenoxyphenoxyessigsäureester und -propionsäureester, substituierte Pyridyloxyphenoxyessigsäureester und -propionsäureester, Benzoessäurederivate usw., sofern diese nicht oder ungenügend kulturtolerant sind. Die neuen Oximäther der Formel I sind vor allem zum Schützen von Kulturpflanzen gegen die schädigende Wirkung von Halogenacetaniliden und Thiolcarbamaten geeignet. Die Oximäther der Formel I können daher in Bezug auf ihre Anwendung in Kombination mit den vorgenannten Herbiziden als Gegenmittel oder "Antidotes" oder auch als "Safener" bezeichnet werden.

Von den Verbindungen der Formel I existieren stereoisomere Formen, nämlich die syn- und anti-Formen der zugrundeliegenden Oxime und auch einzelne Enantiomere von solchen Verbindungen, die im Rest Q ein Asymmetriezentrum besitzen. Diese stereoisomeren Formen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Ein solches Gegenmittel oder Andidote der Formel I kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Es kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanze oder des Saatgutes mit dem Antidote kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation der phytotoxischen Chemikalie erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von phytotoxischer Chemikalie und Gegenmittel (Tankmischung) erfolgen. Die pre-emergente Behandlung schliesst sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat (ppi = pre plant incorporation) als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Die Aufwandmengen des Gegenmittels im Verhältnis zum Herbizid richten sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, bei der Herbizid und Gegenmittel entweder gleichzeitig (Tankmischung) oder separat appliziert werden, liegt das Verhältnis der Mengen von Gegenmittel zu Herbizid im Bereich von 1:100 bis 5:1. In der Regel wird bei einem Mengenverhältnis von Gegenmittel zu Herbizid von 1:5 bis 1:50 die volle Schutzwirkung erreicht. Bei der Samenbeizung und ähnlichen gezielten Schutzmassnahmen werden jedoch weit geringere Mengen Gegenmittel im Vergleich mit den später pro Hektar Anbaufläche verwendeten

Mengen an Herbizid benötigt. Im allgemeinen werden bei der Samenbeizung pro kg Samen 0,1 - 10 g Gegenmittel benötigt. In der Regel wird mit 0,1-2 g Gegenmittel pro kg Samen bereits die volle Schutzwirkung erreicht. Falls das Gegenmittel kurz vor der Aussaat durch Samenquellung appliziert werden soll, so werden zweckmässig Lösungen des Gegenmittels, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 - 10'000 ppm enthalten. In der Regel wird mit Konzentrationen des Gegenmittels von 100 - 1'000 ppm die volle Schutzwirkung erreicht.

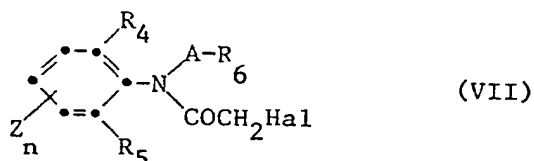
In der Regel liegt zwischen protektiven Massnahmen, wie Samenbeizung und Behandlung von Stecklingen mit einem Gegenmittel der Formel I und der möglichen späteren Feldbehandlung mit Agrarchemikalien ein längerer Zeitraum. Vorbehandeltes Saat- und Pflanzengut kann später in Landwirt, Gartenbau und Forstwirtschaft mit unterschiedlichen Chemikalien in Berührung kommen. Die Erfindung bezieht sich daher auch auf protektive Mittel für Kulturpflanzen, die als Wirkstoff ein Gegenmittel der Formel I zusammen mit üblichen Trägerstoffen enthalten. Solche Mittel können gegebenenfalls zusätzlich jene Agrarchemikalien enthalten, vor deren Einfluss die Kulturpflanze geschützt werden soll.

Als Kulturpflanzen gelten im Rahmen vorliegender Erfindung alle Pflanzen, die in irgendeiner Form Ertragsstoffe, wie Samen, Wurzeln, Stengel, Knollen, Blätter, Blüten, ferner Inhaltsstoffe, wie Öle, Zucker, Stärke, Eiweiss usw., produzieren und zu diesem Zweck angebaut werden. Zu diesen Pflanzen gehören beispielsweise sämtliche Getreidearten, wie Weizen, Roggen, Gerste und Hafer, daneben vor allem Reis, Kulturhirse, Mais, Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Soja, Bohnen und Erbsen.

Das Gegenmittel kann überall dort eingesetzt werden, wo eine Kulturpflanze der vorgenannten Art vor der schädlichen Wirkung einer Agrarchemikalie geschützt werden soll. Dabei kommen als Agrarchemikalien,

wie bereits ausgeführt, in erster Linie Herbizide der verschiedensten Stoffklassen, insbesondere jedoch Halogenacetanilide und Thiolcarbamate in Betracht.

Halogenacetanilide, deren schädigende Wirkung gegenüber Kulturpflanzen mit Hilfe der neuen Oximäther der Formel I aufgehoben werden kann, sind bereits in grosser Zahl bekannt geworden (vgl. z.B. DE-A 2305495, 2328340, 2212268, 2726253 und 2805757, sowie US Patentschriften 3.946.044, 4.022.608 und 4.039.314). Solche Halogenacetanilide können durch die folgende allgemeine Formel VII beschrieben werden:



In dieser Formel bedeuten Hal Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, R_4 und R_5 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, Z Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, wobei die vorgenannten Reste Z vorzugsweise in 3-Stellung in Bezug auf das Stickstoffatom stehen, n 0 bis 3, A Alkylen, insbesondere Methylen, 1,1- und 1,2-Aethylen, wobei 1,2-Aethylen durch 1 - 2 niedere Alkylgruppen substituiert sein kann, und R_6 niederes Alkoxy, Hydroxycarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl, N,N-Dialkylcarbamoyl, Cyano, ein gegebenenfalls substituierter stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest, Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, gegebenenfalls substituiertes 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1, ,4-Triazol-3-yl oder 1,3,4-Triazol-1-yl bedeutet.

Als einzelne Vertreter solcher Halogenacetanilide seien beispielsweise die folgenden genannt:

N-Aethoxymethyl-N-chloracetyl-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-methoxymethyl-2,6-diäthylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxyäthyl)-2,6-dimethylanilin
N-(2-Allyloxyäthyl)-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-n-propoxyäthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-isopropoxyäthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxyäthyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(methoxyäthyl)-2,6-diäthylanilin
N-(2-Aethoxyäthyl)-N-chloracetyl-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2,6-diäthylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-(2-Aethoxyäthyl)-N-chloracetyl-2,6-diäthylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-n-propoxyäthyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-n-propoxyäthyl)-2,6-diäthylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-isopropoxyäthyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Aethoxycarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin
N-Aethoxycarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-diäthylanilin

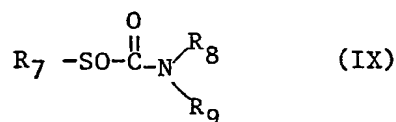
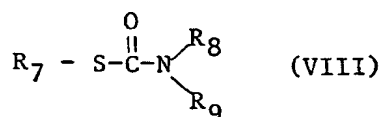
N-Chloracetyl-N-methoxycarbonylmethyl-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2,2-diäthoxyäthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2,3-dimethylanilin
N-(2-Aethoxyäthyl)-N-chloracetyl-2-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxyäthyl)-2-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-2-methyläthyl)-2,6-dimethylanilin
N-(2-Aethoxy-2-methyläthyl)-N-chloracetyl-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(1-äthyl-2-methoxyäthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxyäthyl)-2-methoxy-6-methylanilin
N-n-Butoxymethyl-N-chloracetyl-2-tert.-butylanilin
N-(2-Aethoxyäthyl-1-methyläthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxyäthyl)-2-chlor-6-methylanilin
N-(2-Aethoxyäthyl)-N-chloracetyl-2-chlor-6-methylanilin

N-(2-Aethoxyäthyl)-N-chloracetyl-2,3,6-trimethylanilin
N-Chloracetyl-1-(2-methoxyäthyl)-2,3,6-trimethylanilin
N-Chloracetyl-N-cyanomethyl-2,6-dimethylanilin
N-But-3-in-1-yl-N-chloracetylanilin
N-Chloracetyl-N-propargyl-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(1,3-dioxan-2-ylmethyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-furanylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-furanylmethyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-tetrahydrofuranylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(N-propargylcarbamoylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(N,N-dimethylcarbamoylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-(n-Butoxymethyl)-N-chloracetyl-2,6-diäthylanilin
N-(2-n-Butoxyäthyl)-N-chloracetyl-2,6-diäthylanilin
N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1,2-dimethyläthyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-isopropyl-2,3-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-isopropyl-2-chloranilin
N-Chloracetyl-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2,6-diäthylanilin
N-Benzoylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin
N-Benzoylmethyl-N-chloracetyl-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2,6-diäthylanilin
N-Chloracetyl-N-(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2-äthyl-6-methylanilin
N-Chloracetyl-N-(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2-tert.butylanilin
N-Chloracetyl-N-(4-chlorbenzoylmethyl)-2,6-dimethylanilin
N-Chloracetyl-N-(1-methyl-5-methylthio-1,3,4-triazol-2-ylmethyl)-2,6-diäthylanilin.

Weitere Halogenacetanilide, deren schädigende Wirkung auf Kulturpflanzen durch die neuen Oximäther der Formel I aufgehoben werden kann, sind in R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 8, Seiten 90-93 und Seiten 322-327 aufgeführt.

Herbizid wirksame Thiolcarbamate, vor deren phytotoxischen Wirkung Kulturpflanzen durch die neuen Oximäther der Formel I geschützt werden können, sind ebenfalls bereits in grosser Zahl bekannt geworden (vgl. z.B. US-Patentschriften 2.913.327, 3.037.853, 3.175.897, 3.185.720, 3.198.786, 3.582.314 und 3.846.115). Die Schutzwirkung der neuen Oximäther der Formel I lässt sich insbesondere beim Einsatz von Thiolcarbamaten in Getreide, Reis oder veredelter Sorghum-Hirse vorteilhaft ausnützen.

Die Thiolcarbamate, vor deren phytotoxischer Wirkung Kulturpflanzen, wie Getreide, Reis und veredelte Sorghum-Hirse bevorzugt geschützt werden können, entsprechen den allgemeinen Formeln VIII und IX:



In diesen Formeln bedeutet R_7 niederes Alkyl, Alkenyl, Chlorallyl, Dichlorallyl, Trichlorallyl, Benzyl oder 4-Chlorbenzyl, R_8 C_2 - C_4 -Alkyl und R_9 C_2 - C_4 -Alkyl oder Cyclohexyl, wobei die Reste R_8 und R_9 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Hexahydro-1H-azepin-, Dekahydrochinolin- oder 2-Methyldekahydrochinolin-Ring bilden können.

Als einzelne Vertreter solcher Thiolcarbamate seien beispielsweise die folgenden genannt:

S-Aethyl-N,N-dipropylthiocarbamat,

S-Aethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat,

S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropylthiolcarbamat,
S-Propyl-N-butyl-N-äthylthiolcarbamat,
S-2,3,3-Trichlorallyl-N,N-diisopropylthiocarbamat,
S-Propyl-N,N-dipropylthiolcarbamat,
S-Aethyl-N-äthyl-N-cyclohexylthiolcarbamat,
S-Aethyl-N-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat,
S-Isopropyl-N,N-hexamethylen-thiolcarbamat,
S-(p-Chlorbenzyl)-N,N-diäthylthiolcarbamat,
N-Aethylthiocarbonyl-cis-decahydrochinolin,
N-Propylthiocarbonyl-decahydrochinaldin,
S-Aethyl-N,N-bis(n-butyl)-thiolcarbamat,
S-tert. Butyl-N,N-bis(n-propyl)-thiolcarbamat.

Die angewendete Menge der Gegenmittel schwankt zwischen etwa 0,01 und etwa 15 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Herbizid. Man ermittelt von Fall zu Fall, d.h. je nach verwendetem Herbizid-Typ, welches Verhältnis in Bezug auf optimale Wirkung bei der speziellen Kulturpflanze das geeignetste ist.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel,

Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Di-octylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonid oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen wie wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen sind z.B. die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-aurin-salze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Diäthyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxyd-Adduktes in Frage.

Als nichtionisches Tensid kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 1000 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylen-glykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylen-glykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglycoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxyaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual"
 Mc Publishing Corp., Ringwood, New Jersey, 1979
 Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents",
 Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95%, insbesondere 0,1 bis 80%, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate

Aktiver Wirkstoff:	1 bis 20%, bevorzugt 5 bis 10%
oberflächenaktives Mittel:	5 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%
flüssiges Trägermittel:	50 bis 94%, vorzugsweise 70 bis 85%.

Stäube

Aktiver Wirkstoff:	0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
festes Trägermittel:	99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%.

Suspension-Konzentrate

Aktiver Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 25%, vorzugsweise 90 bis 30%
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%.

Benetzbare Pulver

Aktiver Wirkstoff:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
oberflächenaktives Mittel:	0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
festes Trägermittel:	5 bis 95%, vorzugsweise 15 bis 90%.

Granulate

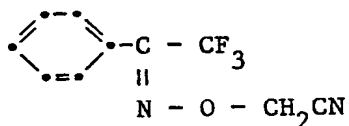
Aktiver Wirkstoff:	0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
festes Trägermittel:	99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 83%.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001% an Wirkstoff verdünnt werden. Die Aufwandmengen betragen in der Regel 0,01 bis 10 kg AS/ha, vorzugsweise 0,025 bis 5 kg AS/ha.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden °C, die Drücke in Millibar mb angegeben.

Beispiel 1: Herstellung von 1-Phenyl-1-cyanomethoximino-2,2,2-trifluoräthan (Verbindung Nr. 4)

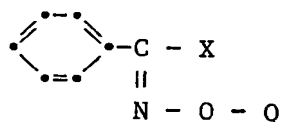


In eine Lösung von 2,3 g (0.1 Mol) metallisches Natrium in 50 ml absolutem Aethanol werden 19 g (0.1 Mol) 1-(Hydroximino)-1-phenyl-2,2,2-trifluoräthan eingerührt und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöst und dazu 15,1 g (0.2 Mol) Chloracetonitril getropft. Nach beendigter Zugabe des Chloracetonitrils wird zunächst 4 Stunden bei 60-70° Innentemperatur nachgerührt und darauf das Reaktionsgemisch auf Eis/Wasser gegossen. Die organische Phase wird mit Methylenchlorid extrahiert. Nach

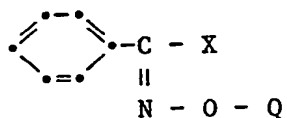
Trocknen des Extraktes und Eindampfen des Lösungsmittels erhält man 12,1 g kristallines Titelprodukt (53,1 % der Theorie) welches nach Umkristallisieren aus Isopropanol einen Schmelzpunkt von 54-56°C aufweist.

Analyse: berechnet: C 52,64 % H 3,09 % N 12,38 % F 24,98 %
 gefunden: C 52,3 % H 3,2 % N 12,4 % F 24,4 %

In analoger Weise zu diesem Beispiel werden folgende Verbindungen hergestellt:

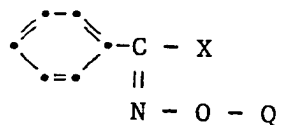


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	phys. Daten
1	-	CF ₃	CH ₃	Sdp. 30-31°/ 0.08 mbar
2	-	CF ₃	C ₃ H ₇ n	Sdp. 40-41°/ 0.08 mbar
3	-	CF ₃	CH ₂ C≡CH	Sdp. 50-54°/ 0.03 mbar
4	-	CF ₃	CH ₂ CN	Smp. 54-56°
5	-	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	Smp. 84-86°
6	-	CF ₃	CON(CH ₃)CH ₂ CN	n _D ²⁰ 1.4960
7	-	CF ₃	CONHCH ₃	Smp. 94-96°
8	-	CF ₃	COC(Cl)=C(Cl) ₂	n _D ²⁰ 1.5210
9	-	CF ₃	CONHC(CH ₃) ₃	Smp. 113-115°
10	-	CF ₃	CH ₂ OCOC(CH ₃) ₃	Sdp. 79-80°/ 0.07 mbar
11	4-F	CF ₃	CH ₃	Sdp. 63-64°/ 14 mbar
12	4-F	CF ₃	C ₃ H ₇ n	Sdp. 82-84°/ 12 mbar
13	4-F	CF ₃	CH ₂ CN	Sdp. 119-122°/ 12 mbar
14	4-F	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	Smp. 52-54°

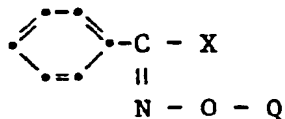


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	phys. Daten
15	4-Cl	CF ₃	CON(CH ₃)CH ₂ CN	wachsartig
16	4-Cl	CF ₃	CON(CH ₃)C ₂ H ₄ CN	wachsartig
17	4-Cl	CF ₃	COC ₆ H ₄ CH ₃ (2)	n _D ²⁰ 1.5155
18	4-Cl	CF ₃	COC ₆ H ₄ CF ₃ (3)	n _D ²⁰ 1.4900
19	4-Cl	CF ₃	CONHC(CH ₃) ₃	Smp. 121-122°
20	4-Cl	CF ₃	CONHCH ₃	Smp. 85-89°
21	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CN	Oel n _D ²⁴ = 1,4930
22	4-Cl	CF ₃	COC ₆ H ₅	
23	3-Cl	CClF ₂	CH ₃	
24	-	CClF ₂	C ₃ H _{7n}	
25	4-Br	CClF ₂	CH ₂ CH=CH ₂	
26	4-NO ₂	CClF ₂	CH ₃	
27	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ CN	
28	4-OCF ₃	CF ₃	CH ₃	
29	4-C ₄ H ₉	CF ₃	CH ₂ CN	
30	-	C ₂ F ₅	COC ₆ H ₄ Cl(4)	
31	-	C ₂ F ₅	CH ₃	
32	-	C ₂ F ₅	CONH ₂	
33	-	C ₂ F ₅	CH ₂ CN	
34	4-Cl	C ₂ F ₅	CH ₃	
35	4-Cl	C ₂ F ₅	CH ₃	
36	4-Cl	C ₂ F ₅	COCH ₃	
37	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₃	
38	4-OCH ₃	CF ₃	C ₃ H _{7n}	
39	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
40	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CN	
41	4-OCF ₃	CF ₃	CH ₃	

- 29 -

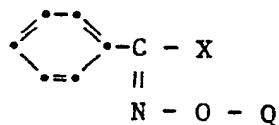


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	phys. Daten
42	4-OCF ₃	CF ₃	CH ₂ CN	73-74°C/0,1
43	4-OCF ₃	CF ₂ Cl	C ₃ H ₇ n	
44	3-Cl	CF ₃	CH ₃	
45	2-Cl	CF ₃	CH ₂ CN	
46	3-Cl	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
47	3-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
48	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CN	
49	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
50	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
51	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
52	2-Cl	CF ₃	C ₃ H ₇ n	
53	2-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ CN	
54	2-Cl	CF ₃	CH ₂ -CCl=C(Cl) ₂	
55	2-Cl	CF ₃	CONHCH ₃	
56	4-Br	CF ₃	C ₃ H ₇ i	
57	4-Br	CF ₃	CH ₂ (C(CH ₃) ₃)	
58	4-Br	CF ₃	CH ₂ CN	
59	4-Br	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
60	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ CONHCH ₃	
61	4-CF ₃	CF ₃	CH(CH ₃)CN	
62	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
63	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	
64	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ -COOC ₂ H ₅	
65	4-OCHF ₂	CF ₃	CH ₂ CN	
66	4-OCHF ₂	CF ₃	CH ₂ COOCH ₃	
67	4-OCHF ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
68	--	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	57-57°C/0,08



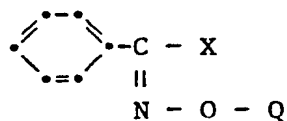
Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
69	--	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -N	87-90°C/0,09
70	--	CF ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
71	--	CF ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	55-57°C/0,1
72	--	CF ₃	CH(CH ₃)CO-NH ₂	n _D ²⁴ = 1,4950
73	4-F	CF ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	38-40°C/0,15
74	4-F	CF ₃	CH ₂ -C≡CH	55-56°C/0,9
75	4-F	CF ₃	CO-NH-CH ₃	
76	4-F	CF ₃	CO-NH-C(CH ₃) ₃	
77	4-F	CF ₃	CO-NH-C ₃ H ₇ (n)	
78	4-F	CF ₃	CO-N(CH ₃)CH ₂ -CN	
79	4-Cl	CF ₃	CO-NH-C ₃ H ₇ (n)	wachsartig
80	4-Cl	CF ₃	CH ₃	80°C/19
81	4-Cl	CF ₃	C ₃ H ₇ (n)	Oel
82	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -C≡CH	55-59°C/0,2
83	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	53-56°C/0,03
84	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CO-NH ₂	Smp. 63-65°C
85	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)CO-NH ₂	Smp. 79-81°C
86	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH CH ₂	
87	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	
88	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -N	
89	3-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₆ H ₅	
90	3-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC(CH ₃) ₂	
91	3-Cl	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CH=CH ₂	
92	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH(CH ₃)COONa	
93	3,4-Cl ₂	CF ₂ Cl	CH(CH ₃)COOK	

- 31 -

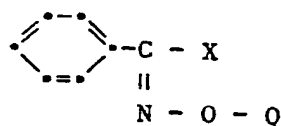


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
94	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH(CH ₃)CH=CHCOOCH ₃	
95	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CH=CHCOOCH ₃	
96	3-NO ₂	CF ₃	CH(CH ₃)CH=CHCOSCH ₃	
97	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CN	
98	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ COSCH ₂ CH=CH ₂	
99	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ COOC ₆ H ₅	
100	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ COSCH ₂ C≡CH	
101	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH=CHCOSCH ₃	
102	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CH=CHCOOCH ₃	
103	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CH≡CH	
104	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH ₂ CONHCHO	
105	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH ₂ CONH-NH ₂	
106	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH(CH ₃)NH-NH ₂	
107	3,4-Cl ₂	CF ₃	CH ₂ -CSNHCH ₂ -CH=CH ₂	
108	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CONHCONHC ₆ H ₅	
109	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CONHCONHC ₆ H ₄ Cl(4)	
110	4-CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃)CONHCON(CH ₃) ₂	
111	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ CONHNH ₂	
112	4-OCH ₃	CF ₂ Cl	COCH ₃	
113	4-OCH ₃	CF ₂ Cl	COC ₂ H ₅	
114	4-OCH ₃	CF ₂ Cl	COC ₃ H ₇ ⁿ	
115	4-OCH ₃	CF ₂ Cl	COC ₄ H ₉ ^t	
116	4-OCH ₃	CF ₂ Cl	COC ₃ H ₇ ⁱ	
117	4-OCH ₃	CF ₂ Cl	COCH=C(CH ₃) ₂	
118	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₂ Cl	
119	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COC(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	
120	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCF ₃	
121	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COC(Cl)=CCl ₂	

- 32 -

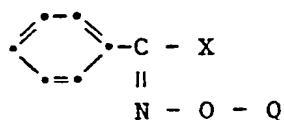


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
122	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCOOC ₂ H ₅	
123	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCOOC ₂ H ₅	
124	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCONH ₂	
125	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₂ OCH ₃	
126	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₂ OC ₆ H ₅	
127	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(CH ₃)OC ₆ H ₅	
128	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(CH ₃)OC ₆ H ₄ Cl(4)	
129	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(CH ₃)OC ₆ H ₄ Cl(2)	
130	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₂ OC ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	
131	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(CH ₃)C ₆ H ₃ Cl(2)CH ₃ (4)	
132	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₂ SC ₆ H ₅	
133	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(CH ₃)SC ₆ H ₅ Cl(4)	
134	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₃ C ₆ H ₅	
135	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH ₂ C ₆ H ₄ Cl	
136	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(C ₃ H ₇ i)C ₆ H ₅	
137	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COCH(C ₃ H ₇ i)C ₃ H ₄ Cl(4)	
138	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	CO-Cyclopropyl	
139	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	CO-1-Methylcyclopropyl	
140	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	CO-2,2-Dimethylcyclopropyl	
141	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	CO-2,2-Dichlorocyclopropyl	
142	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	CO-Cyclopentyl	
143	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	CO-Cyclohexyl	
144	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₅	
145	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CH ₃)(2)	
146	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CH ₃)(3)	
147	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ Cl(4)	



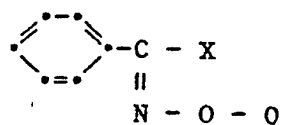
Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
148	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CF ₃)(3)	
149	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CF ₃)(2)	
150	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (OCF ₃)(4)	
151	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (NO ₂)(2)	
152	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ Cl(3)	
153	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (OCH ₃)(4)	
154	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (OCOCH ₃)(2)	
155	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₃ (Cl ₂)(3,4)	
156	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₃ (NO ₂)(3)(CH ₃)(4)	
157	3-NO ₂	C ₂ F ₅	Nicotinoyl	
158	3-NO ₂	C ₂ F ₅	Isonicotinoyl	
159	3-NO ₂	C ₂ F ₅	2,6-Dichlorisonicotinoyl	
160	3-NO ₂	C ₂ F ₅	3-Furoyl	
161	3-NO ₂	C ₂ F ₅	Thienyl-2-carbonyl	
162	3-NO ₂	C ₂ F ₃	4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-carbonyl	
163	3-NO ₂	C ₂ F ₃	3,5-Dimethyl-1,2-oxazolyl-2-carbonyl	
164	3-NO ₂	C ₂ F ₃	2,5-Dimethylfuroyl-2-carbonyl	
165	3-NO ₂	C ₂ F ₃	2-Methyl-4,5-dihydropyranyl-3-carbonyl	
166	3-NO ₂	C ₂ F ₃	3-Methyl-2,3-dihydro-1,4-thioxinyl-2-carbonyl	
167	3-NO ₂	C ₂ F ₃	3-Methyl-2,3-dihydro-1-oxo-1,4-thioxinyl-2-carbonyl	
168	3-NO ₂	C ₂ F ₃	2,4-Dimethyl-1,4-thiazolyl-2-carbonyl	

- 34 -

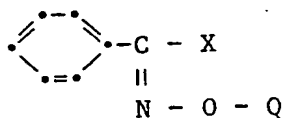


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
169	2,4-Br ₂	CF ₃	1,4-Thiazolyl-2-carbonyl	
170	2,4-Br ₂	CF ₃	1,4-Dichlorpyr-imidiny-5-carbonyl	
171	2,4-Br ₂	CF ₃	3-Brom-2-furoyl	
172	2,4-Br ₂	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	
173	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
174	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	
175	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ Br(4)	
176	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (CN)(4)	
177	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)(4)	
178	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₃ H ₇ i)(4)	
179	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	
180	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (2,6)	
181	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (NO ₂)(4)	
182	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)(3)	
183	2-Cl, 4-Br	CF ₃	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	
184	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₅ (C ₆ H ₅)(4)	
185	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHCH ₃	
186	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONH ₂	
187	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₂ H ₅	
188	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₆ H ₅	
189	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (2,6)	
190	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONH-Cyclohexyl	
191	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₃ H ₇ n	
192	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₃ H ₇ i	
193	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₆ H ₄ Cl(4)	
194	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₄ H ₉ t	
195	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONHC ₆ H ₄ (OC ₂ H ₅)(4)	

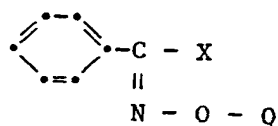
- 35 -



Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
196	4-OCF ₃	CF ₃	CONHC ₆ H ₄ (CF ₃)(3)	
197	4-OCF ₃	CF ₃	CSNHC ₆ H ₅	
198	4-OCF ₃	CF ₃	CSNHC ₆ H ₄ (CH ₃)(4)	
199	4-OCF ₃	CF ₃	SO ₂ CH ₃	
200	4-OCF ₃	CF ₃	SO ₂ CH ₂ Cl	
201	4-OCF ₃	CF ₃	SO ₂ C ₆ H ₅	
202	4-OCF ₃	CF ₃	SO ₂ N(CH ₃) ₂	
203	4-OCF ₃	CF ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
204	4-OCF ₃	CF ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)(4)	
205	4-OCF ₃	CF ₃	Piperidinosulfonyl	
206	4-OCF ₃	CF ₃	Morpholinosulfonyl	
207	4-OCF ₃	CF ₃	Piperidylsulfonyl	
208	4-Cl	CF ₂ Cl	Succinimidomethyl	
209	4-Cl	CF ₃	2,3-Dimethylmaleyl- imidomethyl	
210	--	CF ₃	Succinimidomethyl	
211	--	CF ₃	2,3-Dimethylmaleyl- imidomethyl	
212	4-Cl	CF ₃	Maleylimidomethyl	
213	--	CF ₃	Maleylimidomethyl	
214	4-Cl	CF ₃	Phthalimidomethyl	
215	--	CF ₃	Phthalimidomethyl	
216	4-Cl	CF ₃	3,4,5,6-Tetrahydro- phthalimidomethyl	
217	4-Cl	CF ₃	1,2,3,4-Tetrahydro- phthalimidomethyl	
218	--	CF ₃	3,4,5,6-Tetrahydro- phthalimidomethyl	
219	--	CF ₃	1,2,3,4-Tetrahydro phthalimidomethyl	

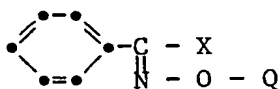


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
220	4-Cl	CF ₃	SO ₂ N(C ₃ H ₇ i)CH ₂ OCH ₃	
221	4-Cl	CF ₃	SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	
222	4-Cl	CF ₃	SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ OCH ₃	
223	4-Cl	CF ₃	SO ₂ CCl ₃	
224	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ CN	
225	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)CN	
226	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ CONH ₂	
227	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)CONH ₂	
228	4-Cl	CF ₃	2,4,6-Trichlor-pyridino	
229	4-Cl	CHF ₂	2,4,6-Trichlor-pyridino	
230	4-Cl	CF ₃	2,4,6-Tribrom-pyridino	
231	4-Cl	CF ₃	3,5-Dichlorpyridino	
232	4-Cl	CF ₃	3,5-Dichlorpyridino	
233	4-Cl	CF ₃	5-Chlor-3-trifluor-methylpyridino	
234	4-Cl	CHF ₂	5-Chlor-3-trifluor-methylpyridino	
235	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CN	
236	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
237	--	CF ₃	2,4,6-Trichlor-pyridino	
238	--	CF ₃	3,5-Dichlorpyridino	
239	--	CF ₃	5-Chlor-3-trifluor-methylpyridino	
240	--	CF ₃	SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	
241	--	CF ₃	SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ OCH ₃	
242	--	CF ₃	SO ₂ N(C ₃ H ₇ i)CH ₂ OCH ₃	
243	--	CF ₃	SO ₂ CCl ₃	
244	--	CHF ₂	CH ₂ CN	
245	--	CHF ₂	CH ₂ OCH ₃	

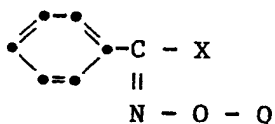


Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
246	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -C≡Cl	78-80°C/0,06
247	--	CF ₃	CH ₂ -C≡Cl	
248	--	CF ₃	C ₂ H ₄ OH	
249	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -COOCH ₃	
250	--	CF ₃	C ₂ H ₄ OH	
251	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ OH	
252	--	CF ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	
253	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	
254	--	CF ₃	C ₂ H ₄ CONHCH ₃	
255	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ CONHCH ₃	
256	--	CF ₃	C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	
257	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	
258	3-CF ₃	CF ₃	CH ₂ -CH-CH ₂ CH ₂	Sdp. 57-57°C/ 0.08 mbar
259	3-CF ₃	CF ₃	CH ₂ -CONH ₂	wachsartig
260	--	C ₂ F ₅	CH ₂ -CONH ₂	Sdp. 90-100°/ 0.05 mbar
261	3-CF ₃	CF ₃	CH(CH ₃)CONH ₂	Sdp. 102-111°/ 0.08 mbar
262	4-F	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	Sdp. 81-83°/ 0.03 mbar
263	4-Cl	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	Sdp. 95-96°/ 0.08 mbar
264	4-F	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	Sdp. 76-77°/ 0.04 mbar
265	4-Cl	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	Sdp. 95-97°/ 0.05 mbar
266	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ CN	Sdp. 83-84°/ 0.1 mbar
267	4-F	CF ₃	CH ₂ CN	Sdp. 119-122°/ 12 mbar

- 38 -



Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
268	4-Cl	CF ₃	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Fp = 70-73°C Kp = 121-123°C/ 0,12
269	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -CO-NHCH ₃	
270	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CON(CH ₃) ₂	
271	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CONHC ₂ H ₅	
272	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	
273	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
274	2-Cl	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
275	2-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)CONH ₂	
276	2-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	
277	2-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
278	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
279	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₃ H ₇ ⁿ	
280	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOCH ₂ CH=CH ₂	
281	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CSNH ₂	
282	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)CSNH ₂	
283	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	Fp = 92-94°C Fp = 76-77°C
284	4-CH ₃	CF ₃	CH(CH ₂)CONH ₂	
285	3,4(CH ₃) ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
286	3,4(CH ₃) ₂	CF ₃	CH(CH ₃)CONH ₂	
287	--	C ₂ H ₅	CH ₂ CONH ₂	
288	--	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)CONH ₂	
289	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ COOCH ₃	
290	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ COOC ₃ H ₇ ⁿ	
291	4-CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
292	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COSC ₂ H ₅	
293	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	
294	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₄ Cl	
295	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	



Nr.	Phenylsubstitution	X	Q	physik. Daten
296	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	90-91°C/ 0,09
297	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ CONH ₂	
298	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)CONH ₂	
300	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
301	4-Cl	CF ₃	SO ₂ CF ₃	
302	4-Cl	CF ₃	SO ₂ CHCl	
303	4-Cl	CF ₃	CH ₂ -COOC ₃ H ₇ iso	
304	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CONHNH ₂	
305	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)CONHNH ₂	
306	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ -CH-CH ₂ CH ₂	
307	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	77-78°C/ 0,06
308	4-Cl	CF ₃	CH(C ₂ H ₅)CONH ₂	
309	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CF ₃	
310	4-F	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CF ₃	
311	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CF ₃	

Beispiel 2:

Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I oder Mischungen dieser Wirkstoffe mit Herbiziden

a) Spritzpulver

Wirkstoff der Formel I oder Mischung
mit Herbizid

Na-Ligninsulfonat

Na-Laurylsulfat

Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat

Octylphenolpolyäthylenglykoläther
(7-8 Mol AeO)

Hochdisperse Kieselsäure

Kaolin

Natriumchlorid

a)	b)	c)
20 %	60 %	0,5 %
5 %	5 %	5 %
3 %	-	-
-	6 %	6 %
-	2 %	2 %
5 %	27 %	27 %
67 %	-	-
-	-	59,5 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

b) <u>Emulsion-Konzentrat</u>	a)	b)
Wirkstoff der Formel I oder Mischung mit Herbizid	10 %	1 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %	4 %
Cyclohexanon	30 %	10 %
Xylolgemisch	50 %	79 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

c) <u>Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff der Formel I oder Mischung mit Herbizid	0,1 %	1 %
Talkum	99,9 %	-
Kaolin	-	99 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

d) <u>Extruder Granulat</u>	a)	b)
Wirkstoff der Formel I oder Mischung mit Herbizid	10 %	1 %
Na-Ligninsulfonat	2 %	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %
Kaolin	87 %	96 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

e) Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff der Formel I oder Mischung mit Herbizid	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

f) Suspensions-Konzentrat

	a)	b)
Wirkstoff der Formel I oder Mischung mit Herbizid	40 %	5 %
Aethylenglykol	10 %	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %	1 %
Na-Ligninsulfonat	10 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %	0,8 %
Wasser	32 %	77 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

g) Salzlösung

Wirkstoff der Formel I oder Mischung mit Herbizid	5 %
Isopropylamin	1 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (78 Mol AeO)	3 %
Wasser	91 %

Biologische Beispiele

Die Fähigkeit der Verbindungen der Formel I, Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung starker Herbizide zu schützen, kann aus den folgenden Beispielen ersehen werden. In den Versuchsbeschreibungen werden die Verbindungen der Formel I als Antidote (Gegenmittel) bezeichnet.

Beispiel 3: Versuch mit Antidote und Herbizid in Sorghum. Applikation von Herbizid und Antidote als Tankmischung im Voraufbau.

Plastikcontainer von 25 x 17 cm² Bodenfläche und 12 cm Höhe werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und mit Sorghumsamen der Sorte Funk 522 besät. Dann werden die Samen mit einer dünnen Schicht Erde bedeckt. Darauf sprüht man eine verdünnte wässrige Lösung, welche das Herbizid und das Antidote in der gewünschten Mischung enthält. Der Zustand der Pflanzen wird nach 30 Tagen beurteilt. Die Schutzwirkung wird in Prozent ausgedrückt und gibt an um wieviel das Antidote oder Gegenmittel die phytotoxische Wirkung des Herbizides zu verringern vermag. Eine signifikante Wirkung wird erreicht, wenn es gelingt die Phytotoxizität aus dem Bereich der schweren oder mittleren Schäden in dasjenige der leichten, reversiblen Schäden zurückzudrängen oder ganz aufzuheben.

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-äthyl-6-methylanilin ("Metolachlor")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	kg/ha	kg/ha	in %
4	1.5	1.5	25
5	1.5	1.5	13
8	1.5	1.5	25
14	1.5	1.5	63
71	1.5	1.5	13
81	1.5	1.5	38
83	1.5	1.5	25
84	1.5	1.5	63
85	1.5	1.5	13
259	1.5	1.5	50
261	1.5	1.5	38
264	1.5	1.5	38
267	1.5	1.5	25

Beispiel 4: Versuch mit Antidote und Herbizid in Sorghum im Vorauf-
laufverfahren. Applikation der Antidote durch Samenbeizung.

Sorghum der Sorte Funk G 522 werden mit dem Antidote in einem Glaskolben zusammengegeben. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation des Glaskolbens gut durchgemischt. Anschliessend wird der so gebeizte Samen in mit sandiger Erde gefüllte Blumentöpfe (oberer Durchmesser 11 cm) eingesät. Der Samen wird mit einer dünnen Erdschicht bedeckt. Darauf wird nun eine wässrige Herbizidemulsion in der gewünschten Applikationsmenge gesprüht. Der Zustand der Pflanzen wird 8 Tage nach der Herbizidbehandlung beurteilt und die relative Schutzwirkung des Safeners wird in Prozent ausgedrückt. Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-äthyl-6-methylanilin ("Metolachlor")

0094348

- 44 -

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	g/kg Saatgut	kg/ha	in %
5	2	4	88
5	1	4	50
5	0,5	4	25
5	2	2	63
5	1	2	50
5	0,5	2	50
5	2	1	75
5	1	1	38
5	0,5	1	38
13	2	4	50
13	1	4	50
13	0.5	4	25
13	2	2	75
13	1	2	63
13	0.5	2	25
13	2	1	75
13	1	1	63
13	0.5	1	38
84	2	4	38
84	1	4	50
84	0.5	4	50
84	2	2	38
84	1	2	50
84	0.5	2	50
84	2	1	38
84	1	1	50
84	1	1	50

Beispiel 5: Versuche mit Antidote und Herbizid in Soja.

Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Blumentöpfe (oberer Durchmesser 6 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Sojasamen der Sorte "Hark" werden eingesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid in verdünnte Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche versprüht. 21 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in % bonitiert. Das Resultat ist wie folgt:

Herbizid: 4-Amino-3-methylthio-6-tert.butyl-1,2,4-triazin-5-on ("Metribuzin")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	kg/ha	kg/ha	in %
1	1.5	0.75	50

Beispiel 6: Versuch mit Antidote und Herbizid in Weizen. Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Weizensamen der Sorte Farnese werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Gartenerde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung appliziert. 24 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert.

Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: α -[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-propiny-lester

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	kg/ha	kg/ha	in %
5	1.5	0.75	38
8	1.5	0.75	25
14	1.5	0.75	38
72	1.5	0.75	25
79	1.5	0.75	38
81	1.5	0.75	25
84	1.5	0.75	38
85	1.5	0.75	38

Beispiel 7: Versuch mit Antidote und Herbizid im Mais. Applikation des Gegenmittels durch Samenbeizung.

Maissamen der Sorte "LG 5" werden mit der als Safener zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation gut zusammengemischt. Plastiktöpfe (oberer Ø 11 cm) werden mit Erde gefüllt und die gebeizten Samen werden eingesät. Nach dem Bedecken der Samen wird z.T. das Herbizid in beträchtlicher Ueberdosierung im Voraufbau appliziert. 18 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-äthyl-6-methylanilin ("Metolachlor")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	g/kg Saatgut	kg/ha	in %
84	2	6	75
84	1	6	75
84	1.5	6	75

Herbizid: N,N-Di-n-propyl-5-äthyl-thiocarbamat ("EPTC")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	g/kg Saatgut	kg/ha	in %
84	2	6	50
84	1	6	63
84	0.5	6	38
84	2	4	63
84	1	4	63
84	0.5	4	38

Herbizid: N-Isopentyl-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin ("Penoxalin")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	g/kg Saatgut	kg/ha	in %
84	2	4	50
84	1	4	50
84	0.5	4	25
84	2	2	25
84	2	2	25
84	0.5	2	38

Beispiel 8: Versuch mit Antidote und Herbizid in Mais. Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Plastikcontainer (25 cm lang x 17 cm breit x 12 cm hoch) wurden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Maissamen der Sorte LG 5 eingesät. Nach dem Bedecken der Samen wurde die als Safener zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid (in Ueberdosierung) in verünnte Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche gesprüht. 21 Tage nach der Applikation wurde die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit dem herbizid allein behandelten

Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Resultate sind wie folgt.

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-äthyl-6-methylanilin ("Metolachlor")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	kg/ha	kg/ha	in %
84	3	6	50
84	1.5	6	38
84	0.75	6	25

Beispiel 9: Versuch mit Antidote und Herbizid in trocken gesättem Reis. Applikation von Herbizid und Antidote als Tankmischung im Voraufbau.

Reissamen werden in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) eingesät, bedeckt und leicht festgedrückt. Dann wird die als Antidote zu prüfende Substanz als verdünnte Lösung zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung versprüht. 24 Tage nach der Saat wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Das Resultat ist wie folgt:

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylalkyl)-2-äthyl-6-methylanilin ("Metolachlor")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	kg/ha	kg/ha	in %
260	1.5	0.25	25

Beispiel 10: Versuch mit Antidote und Herbizid in trocken gesäten und nachher überflutetem Reis. Applikation von Herbizid und Antidote als Tankmischung im Voraufbau.

Reissamen der Sorte IR-36 werden in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) eingesät, bedeckt und leicht festgedrückt. Dann wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung versprüht. Etwa 20 Tage nach der Saat (3-Blattstadium der Reispflanzen) wird die Bodenoberfläche mit 4 cm Wasser Höhe beschichtet. 30 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle.

Das Resultat ist wie folgt:

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methyläthyl)-2-äthyl-6-methylanilin ("Metolachlor")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	kg/ha		
		kg/ha	in %
260	1.5	0.25	25

Beispiel 11: Versuch mit Antidote und Herbizid in im Wasser gesäten Reis. Applikation des Gegenmittels während der Samenquellung.

Reissamen werden während 48 Stunden mit Lösungen der als Safener zu prüfenden Substanz von 10, 100 und 1000 ppm getränkt. Anschliessend werden die Samen etwa 2 Stunden trocknen gelassen, bis sie nicht mehr kleben. Plastikcontainer (25 cm lang, 17 cm breit und 12 cm hoch) werden bis 2 cm unter dem Rand mit sandigem Lehm gefüllt. Die vorgequollenen Samen werden auf der Bodenoberfläche des Containers gesät und nur ganz schwach gedeckt. Die Erde wird in einem feuchten (nicht sumpfigen) Zustand gehalten. Dann wird das Herbizid in verünnter Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Der Wasserstand wird entsprechend dem Wachstum sukzessiv erhöht. 18 Tage nach der Herbizid-

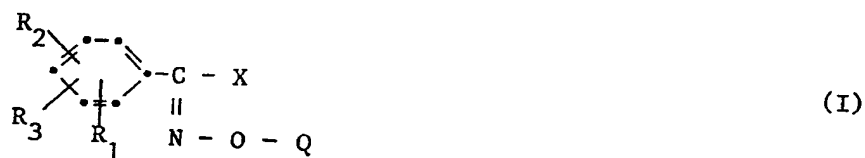
applikation wird die Schutzwirkung des Safeners in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle. Die Resultate sind wie folgt:

Herbizid: N-Chloracetyl-N-(2-n-Propyloxy-äthyl)-2,6-diäthyl-anilin
("Pretilachlor")

Antidote		Herbizid	relative Schutzwirkung
No.	ppm	kg/ha	in %
18	100	0.25	25
260	100	0.25	50

Patentansprüche

1. Oximäther der Formel I



in welcher R_1 Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, niederes Halogenalkyl, niederes Alkoxy, niederes Halogenalkoxy, niederes Alkylthio, niederes Halogenalkylthio, niederes Alkylsulfinyl, niederes Alkylsulfonyl, niederes Halogenalkylsulfinyl, niederes Halogenalkylsulfonyl oder Nitro,

R_2 und R_3 je Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, niederes Alkoxy oder niederes Halogenalkyl,

Q ein niederes Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist oder durch Heteroatome unterbrochen und

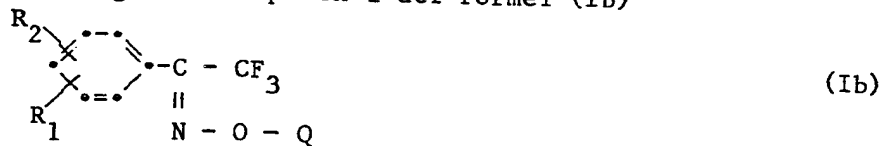
- a) durch Halogenatome, die Cyan- oder Oxy-Gruppe substituiert ist oder
- b) durch eine Phenoxy- oder Thiophenoxygruppe substituiert ist oder
 - ein niederes Alkenyl oder Halogenalkenyl,
 - ein niederes Alkynyl oder Halogenalkynyl,
 - einen 3-7-gliedrigen Cycloalkylrest,
 - einen niederen Alkancarbonsäureesterrest,
 - einen niederen Alkenylcarbonsäureesterrest,
 - einen niederen Alkancarbonsäureamid- oder Alkancarbonsäurehydrazidrest,
 - einen niederen Alkancarbonsäurethioamidrest,
 - einen niederen Alkancarbonsäurethiolesterrest,
 - einen niederen Alkancarbonsäurerest oder ein Salz davon,
 - einen aliphatischen oder araliphatischen Acylrest,
 - einen halogensubstituierten aliphatischen Acylrest,
 - einen durch Alkoxy oder Phenoxy substituierten aliphatischen Acylrest,
 - einen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Acylrest

2. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel Ia



worin R_1 , Q und X die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

3. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel (Ib)



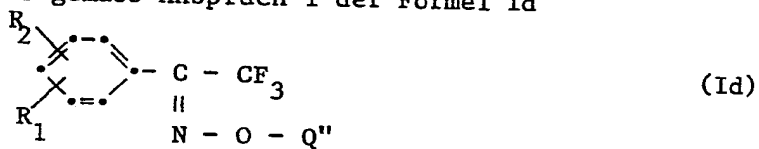
worin R_1 und Q die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

4. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel (Ic)



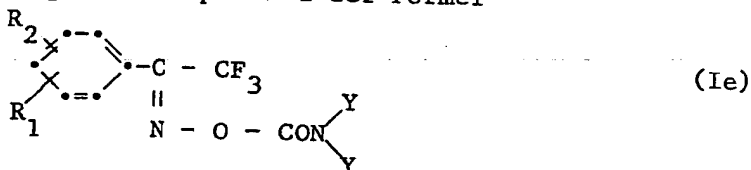
worin Q' C_1 - C_4 Alkyl, C_1 - C_4 Cyanoalkyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Carbamoyl-alkyl bedeutet und R_1 und R_2 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

5. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel Id



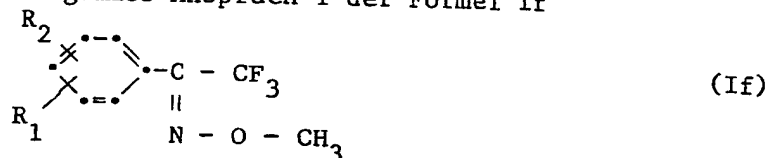
worin Q'' C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_4 Cyanoalkyl bedeutet und R_1 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

6. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel



worin Y Wasserstoff oder C_1 - C_4 Alkyl bedeutet und R_1 und R_2 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

7. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel If



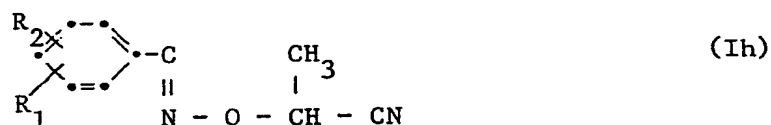
worin R_1 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

8. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel Ig



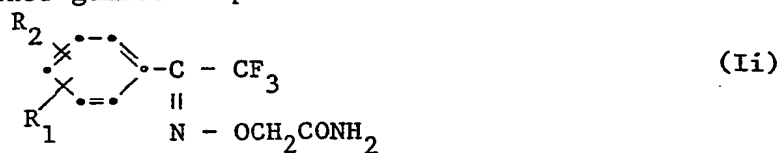
worin R_1 und R_2 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

9. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel Ih



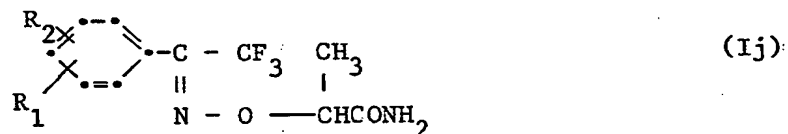
worin R_1 und R_2 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

10. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel Ii



worin R_1 und R_2 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

11. Oximäther gemäss Anspruch 1 der Formel Ij

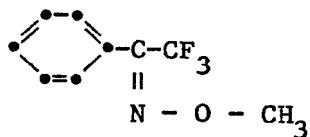


worin R_1 und R_2 die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

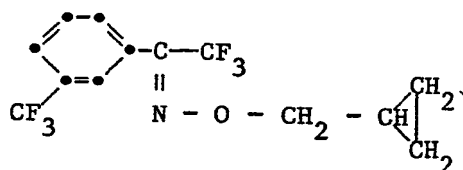
12. Oximäther gemäss Anspruch 1, worin R_1 Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Nitro, R_2 Wasserstoff, Halogen oder Methyl und R_3 Wasserstoff bedeuten.

13. 1-Phenyl-1-methoximino-2,2,2-trifluoräthan gemäss Formel I der Formel

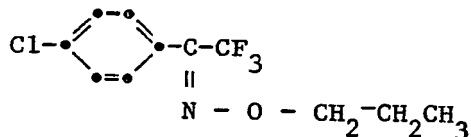
- 55 -



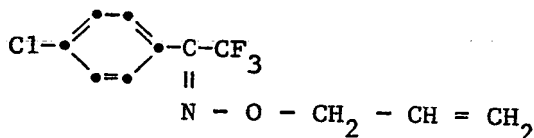
14. 1-(3-Trifluormethylphenyl)-1-cyclopropylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan gemäss Anspruch 1 der Formel



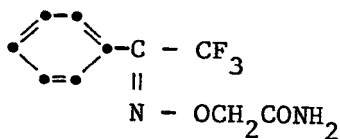
15. 1-(4-Chlorphenyl)-1-n-propoximino-2,2,2-trifluoräthan gemäss Anspruch 1 der Formel



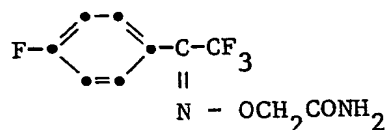
16. 1-(4-Chlorphenyl)-1-allyloximino-2,2,2-trifluoräthan gemäss Anspruch 1 der Formel



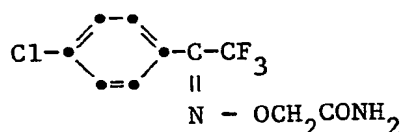
17. 1-Phenyl-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan gemäss Anspruch 1 der Formel



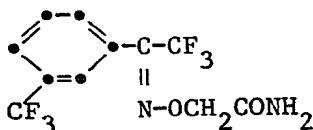
18. 1-(4-Fluorphenyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan
gemäss Anspruch 1 der Formel



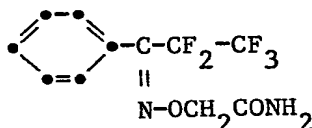
19. 1-(4-Chlorphenyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluoräthan
gemäss Anspruch 1 der Formel



20. 1-(3-Trifluormethylphenyl)-1-carbamoylmethoximino-2,2,2-trifluor-
äthan gemäss Anspruch 1 der Formel

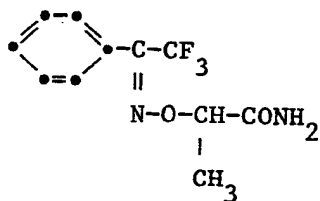


21. 1-Phenyl-1-carbamoylmethoximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan gemäss
Anspruch 1 der Formel

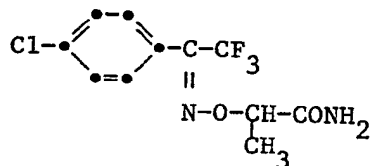


22. 1-Phenyl-1-carbamoyläth-1'-oximino-2,2,2-trifluoräthan gemäss
Anspruch 1 der Formel

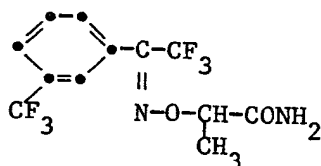
- 57 -



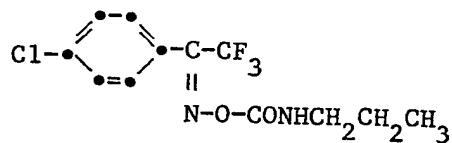
23. 1-(4-Chlorphenyl)-1-carbamoyl-1'-oximino-2,2,2-trifluoräthan
gemäss Anspruch 1 der Formel



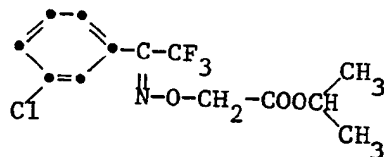
24. 1-(3-Trifluormethylphenyl)-1-carbamoyl-1'-oximino-2,2,2-trifluoräthan
gemäss Anspruch 1 der Formel



25. 1-(4-Chlorphenyl)-1-N-n-propylcarbamoyloximino-2,2,2-trifluor-
äthan gemäss Anspruch 1 der Formel



26. 1-(3-Chlorphenyl)-1-isopropoxyloxycarbonylmethoximino-2,2,2-trifluor-
äthan gemäss Anspruch 1 der Formel



$$\begin{array}{c}
 R_2 \\
 \diagdown \quad / \\
 \cdot \quad \cdot \\
 | \quad | \\
 R_3 \quad R_1 \\
 | \quad | \\
 C = N - OM \\
 || \\
 X
 \end{array}
 \tag{II}$$
$$Y = Q \quad (\text{III})$$
$$Z - SO_3 - Q \quad (IV)$$

worin Z einen niederen Alkylrest oder einen durch Niederalkyl oder Halogen substituierten Phenylrest bedeutet und Q die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.

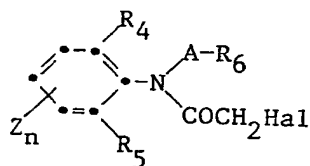
32. Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor Schädigung durch Herbizide, dadurch gekennzeichnet, dass es neben inerten Träger- und Zusatzstoffen als wirksame Komponente einen Oximäther der Formel I gemäss Anspruch 1 enthält.

33. Mittel nach Anspruch 32, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) einem herbizid wirksamen Halogenacetanilid oder einem herbizid wirksamen Thiolcarbammat und
- b) einem Oximäther der Formel I gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel.

34. Mittel nach Anspruch 32, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) einem Halogenacetanilid der Formel VII



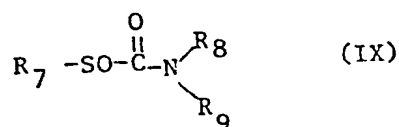
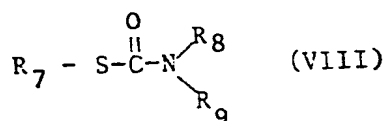
in welcher Hal Halogen, insbesondere Fluor oder Brom, R_4 und R_5 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, Z Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, wobei die Reste Z vorzugsweise in 3-Stellung in Bezug auf das Stickstoffatom stehen, n 0 bis 3, A Alkyl, insbesondere Methylen, 1,1- und 1,2-Aethylen, wobei 1,2-Aethylen durch 1-2 niedere Alkylgruppen substituiert sein kann, und R_6 niederes Alkoxy, Hydroxycarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl, N,N-Dialkylcarbamoyl, Cyano, einen gegebenenfalls substituierten stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest, Alkanoyl, gegebenenfalls sub-

stituiertes Benzyl, gegebenenfalls substituiertes 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-3-yl oder 1,3,4-Triazol-1-yl bedeutet, und

b) einem Oximäther der Formel I gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel.

35. Mittel nach Anspruch 32, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

a) einem Thiolcarbamat der Formeln VIII und IX



in welcher R_7 niederes Alkyl, Alkenyl, Chlorallyl, Dichlorallyl, Trichlorallyl, Benzyl, oder 4-Chlorbenzyl, R_8 C_2 - C_4 Alkyl und R_9 C_2 - C_4 -Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet, wobei die Reste R_8 und R_9 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Hexahydro-1H-azepin, Dekahydrochinolin- oder 2-Methyldekahydrochinolin-Ring bilden können, und

b) einem Oximäther der Formel I gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel.

36. Verwendung der Oximäther der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen die schädigende Wirkung von Herbiziden.

37. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor Schäden, die bei der Applikation von Herbiziden auftreten, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die Anbaufläche für die Pflanze vor oder während der Applikation des Herbizids oder

0094348

- 61 -

b) den Samen oder die Stecklinge der Pflanzen oder die Pflanze selbst mit einer wirksamen Menge eines Oximäthers der Formel I gemäss Anspruch 1 behandelt.

FO 7.5 NU/cw*/jt*



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0094348

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0185

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	US-A-3 748 361 (ESSO RESEARCH) * Example 1 *	1-6, 12 , 32, 36 , 37	C 07 C 131/00 C 07 C 135/00 A 01 N 35/10 C 07 D 295/08
A	EP-A-0 015 456 (BAYER AG) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			A 01 N 35/10 C 07 C 131/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 27-07-1983	Prüfer BREW C.H.
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			

EPA Form 1503 03.82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)